

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-136281

(P2000-136281A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl.

識別記号

C 0 8 L 29/04

B 3 2 B 27/28

B 6 5 D 85/72

C 0 8 K 3/32

3/38

F I

C 0 8 L 29/04

B 3 2 B 27/28

B 6 5 D 85/72

C 0 8 K 3/32

3/38

テ-ロ-ト* (参考)

S 3 E 0 3 5

1 0 2 4 F 1 0 0

Z 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-310088

(22) 出願日

平成10年10月30日 (1998. 10. 30)

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 仁宮 賢二

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 山本 友之

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 増元 博樹

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合

成化学工業株式会社水島事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 ロングラン成形性、ガスバリア性、耐レトルト性等に優れた樹脂組成物およびその積層体を提供すること。

【解決手段】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物

(A) アルコール可溶性ポリアミド系樹脂 (B) 及びリン酸塩 (C) を含有してなる樹脂組成物および該樹脂組成物を用いた積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A)、アルコール可溶性ポリアミド系樹脂 (B) 及びリン酸塩 (C) を含有してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 更に、ホウ素化合物、脂肪酸塩から選ばれる少なくとも1種 (D) を含有してなることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 アルコール可溶性ポリアミド系樹脂 (B) がナイロン6・66・610の三元共重合体、ナイロン6・66・610・12又はナイロン6・66・610・11の四元共重合体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A) およびアルコール可溶性ポリアミド系樹脂 (B) の配合割合が $A/B = 99/9 \sim 50/50$ (重量比) であることを特徴とする請求項1〜3いずれが記載の樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1〜4いずれか記載の樹脂組成物の層と少なくとも熱可塑性樹脂層が積層されたことを特徴とする積層体。

【請求項6】 樹脂組成物の層を中間層として両外層に熱可塑性樹脂層を積層したことを特徴とする請求項5記載の積層体。

【請求項7】 ボイル殺菌用またはレトルト殺菌用に用いることを特徴とする請求項5または6記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (以下、EVOHと略記する) を主成分とする樹脂組成物およびその積層体に関し、更に詳しくは、ロングラン成形性、ガスバリア性、耐レトルト性等に優れた樹脂組成物およびその積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、EVOHとポリアミド系樹脂との組成物は、前者に基づくガスバリア性、耐油性、耐溶剤性に、後者に基づく耐衝撃性、耐熱水性が付与された特性を有していることから、食品包装用のフィルム、シート、容器等をはじめとする各種の包装用途に多用されている。

【0003】 特に、該組成物層と他の熱可塑性樹脂層からなる積層体は、食品のボイル用或いはレトルト用の包装材料として有用であることが知られている。しかしながら、該組成物は熱安定性に乏しいことから、熔融成形を長時間にわたって連続して行えない、いわゆるロングラン成形性に劣るという欠点を有し、さらに耐レトルト性 (ボイル或いはレトルト処理後の成形体の外観性やガスバリア性の回復程度) についても改善の余地がある。ロングラン成形性を改善する目的で、特開平4-304

253号公報には有機酸を配合する処方が、特開平7-97491号公報には2種のアルカリ土類金属塩を配合する処方が、特開平8-259756号公報にはジアミン化合物とカルボン酸により末端を変性されたポリアミド系樹脂を使用する処方の記載がある。さらに、ボイル或いはレトルト処理後の成形体の外観性を改善する目的で、特開平10-80981号公報には、EVOH55〜97重量部とポリアミド系樹脂45〜3重量部からなる樹脂組成物の層を最外層とし、内層に低透湿性の熱可塑性樹脂が積層された多層包装体が、特開平4-131237号公報には、ホウ酸化合物や酢酸塩等の金属化合物を配合する処方が、特開平6-23924号公報には、中間層に2種EVOHとポリアミド系樹脂からなる樹脂組成物を用いることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者らが上記の各公報開示技術について、詳細に検討を行った結果、特開平4-304253号公報や特開平7-97491号公報に開示の技術では、ロングラン成形性の改善は見られるものの、ボイル或いはレトルト処理後の成形体の外観性の改善については十分ではなく、また、特開平10-80981号公報、特開平4-131237号公報、特開平6-23924号公報等に開示の技術では、ボイル或いはレトルト処理後の成形体の外観性の改善は見られるものの、ロングラン成形性の改善については十分ではなく、両者を同時に満足させることは困難であり、更に特開平8-259756号公報の開示技術についても、上記のロングラン成形性の改善やボイル或いはレトルト処理後の成形体の外観性の改善は認められるものの、ボイル或いはレトルト処理後のガスバリア性の回復という点で改善の余地が残るものであり、ロングラン成形性、ガスバリア性、耐レトルト性等の全てにバランスのとれた樹脂組成物が望まれるところである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らはかかる問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、EVOH (A)、アルコール可溶性ポリアミド系樹脂 (B) 及びリン酸塩 (C) を含有してなる樹脂組成物が、上記の課題を解決できることを見出し、更にはホウ素化合物、脂肪酸塩から選ばれる少なくとも1種 (D) を配合することにより、本発明の効果がより顕著に得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について具体的に説明する。本発明に用いられるEVOH (A) としては、特に限定されないが、エチレン含量20〜60モル% (更には20〜45モル%、特に25〜35モル%) で、酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%以上 (更には95モル%以上、特に99モル%以上) のものが用い

られ、該エチレン含有量が20モル%未満では高湿時のガスバリア性、溶融成形性が低下し、逆に60モル%を越えると十分なガスバリア性が得られず、更にケン化度が90モル%未満ではガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下して好ましくない。特にEVOH(A)として、エチレン含量が25~35モル%で、かつ酢酸ビニル成分のケン化度が99モル%以上のものを用いた場合に、本発明の効果を顕著に得ることができる。

【0007】また、EVOH(A)のメルトインデックス(MI)は、0.5~5.0g/10分(210℃、216.0g荷重)が好ましく、更には1~3.5g/10分(同上)が好ましい。かかるMIが0.5g/10分(同上)未満では、粘度が高くなり過ぎて溶融押出しが困難となることがあり、逆に5.0g/10分(同上)を越えると、製膜性が不安定となることがあり好ましくない。該EVOH(A)は、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られ、該エチレン-酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

【0008】また、本発明では、本発明の効果を阻害しない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合していてもよく、かかる単量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルブ

ロパンスルホン酸等が挙げられる。

【0009】本発明に用いられるアルコール可溶性ポリアミド系樹脂(B)とは、メタノール、エタノールなどの低級脂肪族アルコールに完全に均一に溶解するポリアミド系樹脂を意味し、これらのアルコールに可溶性のものであればいずれも使用可能である。代表的には、ドデシレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、テトラメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、エチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン等のジアミン成分と、 γ -ブチロラクタム、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム、 ω -アミノウンデカン酸、 ω -アミノドデカシ酸、 ω -アミノヘプタン酸、 ω -アミノノナン酸等のアミノカルボン酸成分と、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ピメリン酸、アジピン酸、グルタル酸、コハク酸、ドデカン二酸等の多価カルボン酸成分を原料として得られる共重合ナイロンや、ナイロンにホルマリンとメタノールを作用させたN-メトキシメチル変性ナイロン、分子中にエーテル基、エステル基、スルホン酸誘導体、アンモニウム塩などを有する変性ナイロン等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられ、ナイロン6・6・6・6・10の三元共重合体、ナイロン6・6・6・6・10・12又はナイロン6・6・6・6・10・11の四元共重合体からなるポリアミド系樹脂が、ロングラン成形性と耐レトルト性に優れている点で好適に用いられる。

【0010】本発明においては、上記の如きEVOH(A)およびアルコール可溶性ポリアミド系樹脂(B)からなる樹脂組成物に、更に、リン酸塩(C)を配合したことを最大の特徴とするもので、かかる(C)成分が配合されない場合は本発明の作用効果を得ることは困難となる。かかるリン酸塩(C)としては、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム、リン酸水素亜鉛、リン酸水素バリウム、リン酸水素マンガン等を挙げることができ、好適にはリン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウムが用いられる。

【0011】本発明の樹脂組成物は、上記の(A)~(C)成分からなるものであるが、その配合割合は、特に限定されないが、(A)成分及び(B)成分については、 $A/B=99.9/0.1 \sim 50/50$ (更には $99.9/1 \sim 70/30$ 、特に $98/2 \sim 90/10$)(重量比)とすることが好ましく、かかる配合割合が $99.9/0.1$ を越えるときは耐レトルト性が不十分となり、逆に $50/50$ より少ないときはガスバリア性が不

足することとなって好ましくない。また、(C)成分の配合割合も特に限定されないが、EVOH100重量部に対してリン酸根換算で0.0001~1重量部（更には0.0005~0.1重量部、特に0.001~0.05重量部）が好ましく、0.0001重量部未満ではロングラン成形性が十分ではなく、逆に1重量部を越えると最終的に得られる成形物の外観性が低下して好ましくない。

【0012】本発明の樹脂組成物を得るには、上記の(A)~(C)成分をブレンドすれば良いのであるが、具体的には、①(A)~(C)成分を一括で混合した後に熔融混練する方法、②(A)成分及び(B)成分を熔融混練した後に(C)成分を添加して更に熔融混練する方法、③(A)成分に(C)成分を含有させた後に(B)成分を熔融混練する方法、④(B)成分に(C)成分を含有させた後に(A)成分を熔融混練する方法、⑤(A)、(B)両成分にそれぞれ(C)成分を含有させた後に両者を熔融混練する方法、⑥(A)~(C)成分を溶解可能な溶剤中で均一に溶解して混合した後に該溶剤を除去する方法等を挙げることができ、好適には③の方法が用いられ、かかる方法について、更に詳細に説明をするが、これに限定されるものではない。

【0013】EVOH(A)にリン酸塩(C)を含有させるにあたっては、リン酸化合物(C)の水溶液にEVOH(A)を接触させることで含有させることができ、このときの該水溶液中のリン酸塩(C)の濃度は、0.0001~10重量%（更には0.0005~1重量%、特に0.001~0.5重量部）が好ましく、0.0001重量%未満では所定量のリン酸塩を含有させることが困難となり、逆に10重量%を越えると最終的に得られる成形物の外観性が低下して好ましくない。かかる水溶液にEVOH(A)を接触させる方法としては特に限定されないが、通常は該水溶液にペレット状に成形されたEVOH(A)を投入して攪拌しながら、上記のリン酸塩(C)を含有させることが好ましい。

【0014】尚、上記のEVOHペレットの調製(成形)にあたっては、公知の方法を採用することができ、例えば、EVOHの水とアルコールの混合溶液等を凝固液中にストランド状若しくはシート状に押出した後、得られるストランドやシートをカットしてペレット状にすればよい。かかるペレット状のEVOHの形状としては、円柱状、球状等のものが好ましく、円柱状の場合は直径が1~10mm、長さが1~10mmが好ましく、球状の場合は直径が1~10mmが好ましい。またかかるEVOHは、直径が0.1~10 μ m程度の細孔が均一に分布したマイクロポラスな内部構造をもつものが、リン酸塩(C)を均一に含有させ得る点で好ましく、通常EVOHの溶液(水/アルコール混合溶媒等)を凝固浴中に押し出すときに、EVOH溶液の濃度(20~80重量%)、押し出し温度(45~70℃)、溶媒の種

類(水/アルコール混合重量比=80/20~5/95等)、凝固浴の温度(1~20℃)、滞留時間(0.2~30時間)、凝固浴中でのEVOH量(0.02~2重量%)などを任意に調節することで、該構造のEVOHを得ることが可能となる。更には含水率20~80重量%のものが、上記の化合物等を均一にかつ迅速に含有させることができ好ましい。また、化合物等の含有量の調整にあたっては、特に限定されないが、前述の水溶液との接触処理において、化合物等の水溶液濃度、接触処理時間、接触処理温度、接触処理時の攪拌速度や処理されるEVOHの含水率等をコントロールすることで可能である。こうして上記の(C)成分を含有したペレット状の含水EVOH樹脂組成物が得られるのであるが、通常は、上記の接触処理後に乾燥工程を経て、樹脂組成物が得られるのである。

【0015】かかる乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能である。例えば、実質的にペレット状等の樹脂組成物が機械的にもしくは熱風により攪拌・分散されながら行われる流動乾燥や、実質的にペレット状等の樹脂組成物が攪拌、分散などの動的な作用を与えられずに行われる静置乾燥が挙げられ、流動乾燥を行うための乾燥器としては、円筒・溝型攪拌乾燥器、円筒乾燥器、回転乾燥器、流動層乾燥器、振動流動層乾燥器、円錐回転型乾燥器等が挙げられ、また、静置乾燥を行うための乾燥器として、材料静置型としては回分式箱型乾燥器が、材料移送型としてはバンド乾燥器、トンネル乾燥器、型型乾燥器等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。流動乾燥と静置乾燥を組み合わせで行うことも可能である。

【0016】該乾燥処理時に用いられる加熱ガスとしては空気または不活性ガス(窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等)が用いられ、該加熱ガスの温度としては、40~150℃が、生産性と樹脂組成物の熱劣化防止の点で好ましい。該乾燥処理の時間としては、樹脂組成物の含水量やその処理量にもよるが、通常は15分~72時間程度が、生産性と樹脂組成物の熱劣化防止の点で好ましい。上記の条件で樹脂組成物が乾燥処理されて、(A)及び(C)からなる樹脂組成物が得られるのであるが、該乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は0.001~5重量%（更には0.01~2重量%、特に0.1~1重量部）になるようにするのが好ましく、該含水率が0.001重量%未満では、最終的に得られる本発明の樹脂組成物のロングラン成形性が低下する傾向にあり、逆に5重量%を越えると次のポリアミド系樹脂との熔融混練時に発泡が発生しやすくなり好ましくない。

【0017】かくして得られた(A)及び(C)成分からなる樹脂組成物に、更にアルコール可溶性ポリアミド系樹脂(B)を熔融混練するのであるが、かかる熔融混練にあたっては、特に限定はなく、該組成物とアルコー

ル可溶性ポリアミド系樹脂が十分に熔融混練されればよく、公知の方法を採用することができる。例えば、ニーダー、押出機、ミキシングロール、パンバリーミキサー、プラストミル等の公知の混練装置を用いることができ、通常は150～300℃（更には180～280℃）で、1分～1時間程度熔融混練することが好ましく、工業的には単軸押出機、二軸押出機等の押出機を用いることが有利であり、水分の脱揮のためにベント付き押出機が好ましい。該熔融混練においては、①固体状の該樹脂組成物とポリアミド系樹脂を一括して混合して熔融混練する方法、②熔融状態の該樹脂組成物に固体状のポリアミド系樹脂を投入して熔融混練する方法、③熔融状態のポリアミド系樹脂に固体状の該樹脂組成物を投入して熔融混練する方法、④熔融状態の該樹脂組成物とポリアミド系樹脂を混合して熔融混練する方法等を挙げることができる。

【0018】本発明においては、かかる（A）～（C）成分からなる樹脂組成物に、更にホウ素化合物、脂肪酸塩から選ばれる少なくとも1種（D）が含有されていることも好ましく、かかるホウ素化合物としては、ホウ酸またはその金属塩、例えばホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛（四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等）、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム（メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等）、ホウ酸カドミウム（オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等）、ホウ酸カリウム（メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等）、ホウ酸銀（メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等）、ホウ酸銅（ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等）、ホウ酸ナトリウム（メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等）、ホウ酸鉛（メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等）、ホウ酸ニッケル（オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等）、ホウ酸バリウム（オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等）、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム（オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等）、ホウ酸マンガン（ホウ酸第1マンガ

10

20

30

40

50

られる。

【0019】また、脂肪酸塩としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等のアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）やアルカリ土類金属塩（マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩等）や亜鉛金属塩、マンガン金属塩などを挙げることができ、好適には酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムが用いられる。かかる（D）成分の含有割合も特に限定されないが、ホウ素化合物の場合は、EVOH100重量部に対してホウ素換算で0.001～1重量部（更には0.002～0.5重量部、特に0.005～0.2重量部）が好ましく、0.001重量部未満ではロングラン成形性が十分ではなく、逆に1重量部を越えると最終的に得られる成形物の外観性が低下して好ましくない。また、脂肪酸塩の場合は、EVOH100重量部に対して金属換算で0.0005～0.5重量部（更には0.001～0.05重量部、特に0.002～0.03重量部）が好ましく、0.0005重量部未満ではロングラン成形性が十分ではなく、逆に0.5重量部を越えると最終的に得られる成形物の外観性が低下して好ましくない。ホウ素化合物及び脂肪酸塩を併用する場合はそれぞれの含有量が上記の条件を満足することが好ましい。

【0020】上記の（D）成分を含有するにあたっては、上記の（C）成分の含有時に同様に行うことができ、このときの水溶液中のホウ素化合物や脂肪酸塩

（D）の濃度は、ホウ素化合物の場合は0.001～1重量%（更には0.003～0.5重量%、特に0.005～0.3重量%）が好ましく、0.001重量%未満では所定量のホウ素化合物を含有させることが困難となり、逆に1重量%を越えると最終的に得られる成形物の外観性が低下して好ましくない。また、脂肪酸塩の場合は0.001～1重量%（更には0.01～0.5重量%、特に0.02～0.3重量%）が好ましく、0.001重量%未満では所定量の脂肪酸塩を含有させることが困難となり、逆に1重量%を越えると最終的に得られる成形物の外観性が低下して好ましくない。ホウ素化合物及び脂肪酸塩を併用する場合はそれぞれの濃度が上記の条件を満足することが好ましい。

【0021】かくして、（A）～（C）或いは（A）～（D）成分からなる本発明の樹脂組成物が得られるのであるが、かかる組成物には、更に、必要に応じて、可塑剤、滑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、プロッキング防止剤、スリップ剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤、乾燥剤、フィラー、他樹脂などの添加剤を使用することも可能である。特にゲル発生防止剤として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪酸カルボン酸の金属塩（（D）以外）を添加することもできる。

【0022】また、EVOH (A) として、異なる2種以上のEVOHを用いることも可能で、このときは、エチレン含有量が5モル%以上異なり、及び/又はケン化度が1モル%以上異なるEVOHのブレンド物を用いることにより、ガスバリア性、耐レトルト性を保持したまま、更に高延伸時の延伸性、真空圧空成形や深絞り成形などの2次加工性が向上するので有用である。異なる2種以上のEVOHの製造方法は特に限定されず、例えばケン化前のEVAの各ペストを混合後ケン化する方法、ケン化後の各EVOHのアルコールまたは水とアルコールの混合溶液を混合後ペレット化する方法、各EVOHペレットを混合後溶融混練する方法などが挙げられる。

【0023】かくして得られた本発明の樹脂組成物は、成形物の用途に多用され、溶融成形等によりペレット、フィルム、シート、容器、繊維、棒、管、各種成形品等に成形され、又、これらの粉碎品（回収品を再使用する時など）やペレットを用いて再び溶融成形に供することもでき、かかる溶融成形方法としては、押出成形法（Tダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、異型押出等）、射出成形法が主として採用される。溶融成形温度は、150～300℃の範囲から選ぶことが多い。

【0024】また、本発明の樹脂組成物は、単層として用いることができるが、特に積層体用途に供した時に本発明の作用効果を十分に発揮することができ、具体的には該樹脂組成物からなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層等を積層して多層積層体として用いることが有用である。該積層体を製造するに当たっては、該樹脂組成物の層の片面又は両面に他の基材を積層するのであるが、積層方法としては、例えば該樹脂組成物のフィルムやシートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該樹脂組成物を溶融押出する方法、該樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には本発明の樹脂組成物のフィルムやシートと他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。本発明の樹脂組成物は、前述のようにロングラン成形性に優れているので、特に共押出成形に供した時に本発明の作用効果を十分に発揮することができる。

【0025】共押出の場合の相手側樹脂としては直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらの

オレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリケトン、ポリアルコール等が挙げられる。EVOHも共押出可能である。上記のなかでも、共押出製膜の容易さ、フィルム物性（特に強度）の実用性の点から、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、PET、PENが好ましく用いられる。

【0026】更に、本発明の樹脂組成物から一旦フィルムやシート等の成形物を得、これに他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、前記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材（紙、金属箔、無延伸、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿状、木質等）が使用可能である。

【0027】積層体の層構成は、本発明の樹脂組成物の層をa (a_1, a_2, \dots)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をb (b_1, b_2, \dots) とするとき、フィルム、シート、ボトル状であれば、a/bの二層構造のみならず、b/a/b、a/b/a、 $a_1/a_2/b$ 、a/b₁/b₂、b₂/b₁/a/b₁/b₂、b₁/b₂/a/b₁/b₂、 $a_1/b_1/a_2/b_2$ 等任意の組み合わせが可能であり、フィラメント状ではa、bがバイメタル型、芯(a)一鞘(b)型、芯(b)一鞘(a)型、或いは偏心芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。該積層体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、更に該積層体の物性を改善するためには延伸処理を施すことも好ましく、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好で、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラ、デラミ等の生じない延伸フィルムや延伸シート、延伸容器、延伸ボトル等が得られる。

【0028】延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法等の他、深絞り成形、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は60～170℃、好ましくは80～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸が終了した後、次いで熱固定を行うことも好ましい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80～170℃、好ましくは100～160℃で2～600秒間程度熱処理を行う。

【0029】また、生肉、加工肉、チーズ等の熱収縮包

装用途に用いる場合には、延伸後の熱固定は行わずに製品フィルムとし、上記の生肉、加工肉、チーズ等を該フィルムに収納した後、50～130℃、好ましくは70～120℃で、2～300秒程度の熱処理を行って、該フィルムを熱収縮させて密着包装をする。かくして得られた積層体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

【0030】上記の如く得られたフィルム、シート或いは容器等は食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材料として有用であるが、本発明においては、ボイル殺菌用またはレトルト殺菌用の包装多層積層体に用いることが好ましく、かかる積層体について、詳細に説明する。かかる積層体の層構成としては、〔外層側〕熱可塑性樹脂層／（接着性樹脂層）／本発明の樹脂組成物の層／（接着性樹脂層）／熱可塑性樹脂層〔内層側〕、〔外層側〕本発明の樹脂組成物の層／（接着性樹脂層）／熱可塑性樹脂層〔内層側〕、〔外層側〕本発明の樹脂組成物の層／（接着性樹脂層）／熱可塑性樹脂層／（接着性樹脂層）／本発明の樹脂組成物の層／（接着性樹脂層）／熱可塑性樹脂層〔内層側〕等が挙げられ、必要に応じで回収層を設けたり、熱可塑性樹脂層を異なる2種の多層構成としたり、熱可塑性樹脂層に有機・無機の蒸着処理を施すことも可能である。

【0031】熱可塑性樹脂層としては前述の樹脂一覧の中から選択すればよく、特に限定されないが、好適には、外層側の熱可塑性樹脂層としてはポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリカーボネート、PETが、内層側の熱可塑性樹脂層としてはポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体、各種ポリエチレンが用いられる。また、上記の各層の厚みとしては、積層体の形態により異なるるので一概には言えないが、フィルム包材として蓋材、パウチ類、真空包装、スキンパック、絞り包装、ビロー包装、ロケット包装に使用される場合には、外層側の熱可塑性樹脂層は5～300 μ m（更に10～150 μ m）、本発明の樹脂組成物の層は5～250 μ m（更に8～100 μ m）、内層側の熱可塑性樹脂層は10～500 μ m（更に15～300 μ m）、接着性樹脂層は1～200 μ m（更に7～80 μ m）が好ましく、また積層体全体の厚みとしては、20～1000 μ m（更に25～500 μ m）が好ましい。特に、〔外層側〕熱可塑性樹脂層／（接着性樹脂層）／本発明の樹脂組成物の層／（接着性樹脂層）／熱可塑性樹脂層〔内層側〕の層構成とした場合には、外層側の熱可塑性樹脂層／（接着性樹脂層）の

厚みを T_0 、内層側の（接着性樹脂層）／熱可塑性樹脂層の厚みを T_1 とすると、 $T_0/T_1 \leq 1$ とすることにより、ボイル処理あるいはレトルト処理後のガスバリア性の回復に優れる点で好ましい。

【0032】本発明の積層体は、フィルム包材以外にも、カップ、トレー、ボトル型の容器としても優れた性能を発揮する。また、積層体を製造するに当たっても特に限定されず、前述の各種積層法を用いることが可能である。本発明のボイル殺菌処理またはレトルト殺菌処理方法としては公知の熱水加熱処理方法および条件を採用することができる。レトルト処理は回収式、置換式、蒸気式、シャワー式、スプレー式等各種の方法が採用される。

【0033】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。また、実施例中の（C）または（D）成分の含有量は下記の方法で分析した。

・リン酸塩：樹脂組成物を温希硫酸抽出して吸光光度法（モリブデン青）によりリン酸根を定量した。

・ホウ素化合物：樹脂組成物をアルカリ溶融してICP発光分光分析法によりホウ素を定量した。

・脂肪酸塩：樹脂組成物を灰化後、塩酸水溶液に溶解し原子吸光分析法により金属を定量した。

【0034】実施例1
EVOH【エチレン含有量34モル%、ケン化度9.9、5モル%、MI:8g/1.0分（210℃、荷重2160g）】（A）の水/メタノール（水/メタノール=4.0/6.0混合重量比）溶液（6.0℃、EVOH濃度4.5%）を5℃に維持された水槽にストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断してペレット状（直径4mm、長さ4mm）のEVOHを得て、更に該EVOHを30℃の温水で洗浄後、酢酸水溶液中に投入して、約2時間攪拌を行って含水率5.0%の多孔性析出物を得た。次いで、得られた多孔性析出物を0.06%のリン酸二水素マグネシウム（C）水溶液に投入し、3.5℃で約4時間攪拌して、EVOH（A）及びリン酸二水素マグネシウム（C）からなる樹脂組成物を得た。

【0035】得られた樹脂組成物を下記の方法により乾燥処理を行った。

＜流動乾燥工程＞上記で得られた樹脂組成物を回分式流動層乾燥器（塔型）を用いて、7.5℃の窒素ガスを流動させながら、約3時間乾燥を行って含水率2.0%の樹脂組成物を得た。

＜静置乾燥工程＞次いで、流動乾燥処理後の樹脂組成物を回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、12.5℃の窒素ガスで、約1.8時間乾燥を行って、含水率0.3%の樹脂組成物【EVOH（A）1.00重量部に対して、リン酸化合物（C）をリン酸根換算で0.4012重量部含有】を得た。該樹脂組成物（A+C）9.5部とナイロン

6.6・6.6・610の三元共重合体(B)〔DuPont社製「エルバミド8061」〕5部を、二軸押出機(30mmΦ、L/D=30)に供給し、温度230℃で溶融混練を行って、本発明の樹脂組成物を得た。

【0036】得られた樹脂組成物、ポリプロピレン、接着性樹脂(無水マレイン酸変性ポリプロピレン)を3種5層の共押出製膜装置(成形温度230℃)に供給して、ポリプロピレン層/接着性樹脂層/樹脂組成物層/接着性樹脂層/ポリプロピレン層〔厚み構成:35/10/10/10/35(μm)〕からなる積層体の製造を行って、以下の評価を行った。

【0037】(ロングラン成形性)上記の積層体の製造を連続して10日間行い、積層体の経日の外観を目視観察して、以下の通り評価した。

◎ ——— 製膜開始後、10日間経過しても異物、ゲルまたはサージングの発生はほとんど認められない

○ ——— 製膜開始後、7日間経過しても異物、ゲルまたはサージングの発生はほとんど認められない

△ ——— 製膜開始後、3〜6日で異物、ゲルまたはサージングが発生した

× ——— 製膜開始後、3日以内に異物、ゲルまたはサージングが発生した

【0038】(ガスバリア性)得られた積層体の酸素透過度を23℃、50%RHで、酸素透過度測定装置(MOCON社製「OXTRAN10/5.0」)を用いて測定した。

○ (レトルト適性①—ガスバリア性)得られた積層体をレトルト装置(ヤマト科学社製「オートクレーブSM-31」)を用いて、121℃水蒸気雰囲気中で30分間レトルト殺菌処理を行った後、23℃、50%RHで、24時間放置後に上記の方法にて酸素透過度を測定した。

また9.6時間放置後の酸素透過度も測定した。

○ (レトルト適性②—透明性)得られた積層体を上記と同様のレトルト殺菌処理を行った後、23℃、50%RHで、30分間放置したときの積層体の外観を目視観察して、以下の通り評価した。

◎ ——— 外観に異常は認められなかった

× ——— 白化が認められた

【0039】実施例2

EVOH〔エチレン含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MI6g/10分(210℃、荷重21.60g)〕(A)の水/メタノール(水/メタノール=50/50混合重量比)溶液(60℃、EVOH濃度4.0%)を5℃に維持された水槽にストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断してベレット状(直径4mm、長さ5mm)のEVOHを得て、更に該EVOHを30℃の温水で洗浄後、酢酸水溶液中に投入して、約2時間攪拌を行って含水率50%の多孔性析出物を得た。次いで、得られた多孔性析出物を0.03%のリン酸二水素ナトリウム(C)水溶液に投入し、30℃で約

5時間攪拌して、EVOH(A)及びリン酸二水素ナトリウム(C)からなる樹脂組成物を得た。

【0040】得られた樹脂組成物を実施例1と同様の方法により乾燥処理を行って、含水率0.3%の樹脂組成物〔EVOH(A)100重量部に対して、リン酸二水素ナトリウム(C)をリン酸根換算で0.009重量部含有〕を得た。該組成物(A+C)96部とナイロン66.6・610・12の四元共重合体(B)〔東レ社製「アミランCM8000」〕4部を、実施例1と同様に二軸押出機で溶融混練を行って、本発明の樹脂組成物を得た。更に実施例1と同様に、得られた樹脂組成物、ポリプロピレン、接着性樹脂(無水マレイン酸変性ポリプロピレン)を3種5層の共押出製膜装置(成形温度230℃)に供給して、ポリプロピレン層/接着性樹脂層/樹脂組成物層/接着性樹脂層/ポリプロピレン層〔厚み構成:35/10/10/10/35(μm)〕からなる積層体の製造を行って、実施例1と同様の評価を行った。

【0041】実施例3

実施例1において、EVOH(A)100重量部に対して、リン酸化合物(C)としてリン酸二水素カルシウムをリン酸根換算で0.007重量部、ホウ素化合物(D)としてホウ酸をホウ素換算で0.03重量部含有する組成物(A+C+D)を得た以外は同様に、アルコール可溶性ポリアミド系樹脂(B)を溶融混練して本発明の樹脂組成物を得て、同様にポリプロピレン層/接着性樹脂層/樹脂組成物層/接着性樹脂層/ポリプロピレン層〔厚み構成:30/10/15/10/30(μm)〕からなる積層体の製造を行って、実施例1と同様の評価を行った。

【0042】実施例4

実施例2において、EVOH(A)100重量部に対して、リン酸化合物(C)としてリン酸二水素カルシウムをリン酸根換算で0.005重量部と、脂肪酸塩(D)として酢酸ナトリウムをナトリウム換算で0.015重量部含有する組成物(A+C+D)を得た以外は同様に、アルコール可溶性ポリアミド系樹脂(B)を溶融混練して本発明の樹脂組成物を得て、同様にポリプロピレン層/接着性樹脂層/樹脂組成物層/接着性樹脂層/ポリプロピレン層〔厚み構成:35/10/10/10/35(μm)〕からなる積層体の製造を行って、実施例1と同様の評価を行った。

【0043】比較例1

実施例1において、(C)成分を配合しなかった以外は同様に行って、ポリプロピレン層/接着性樹脂層/樹脂組成物層/接着性樹脂層/ポリプロピレン層〔厚み構成:35/10/10/10/35(μm)〕からなる積層体の製造を行って、実施例1と同様の評価を行った。

【0044】実施例、比較例のそれぞれの評価結果を表

1にまとめて示す。

* * 【表1】

	ロングラン成形性	ガスバリア性*	レトルト適性①*		レトルト適性②
			24時間	96時間	
実施例1	○	1.4	2.2	1.4	○
" 2	○	0.6	1.7	0.6	○
" 3	◎	0.9	1.5	0.9	○
" 4	◎	0.6	1.6	0.6	○
比較例1	×	1.4	4.0	1.4	×

*単位は、 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$

【0045】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、上記の如き
(A)～(C)又は(A)～(D)成分からなるため、
ロングラン成形性、ガスバリア性、耐レトルト性に優
れ、各種の積層体とすることができ、食品や医薬品、農*

10※薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、
袋、ボトル、カップやトレーなどの容器等の用途に非常
に有用で、特に、ボイル殺菌用またはレトルト殺菌用の
包装多層積層体に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 8 K 5/098		C 0 8 K 5/098	
C 0 8 L 23/26		C 0 8 L 23/26	
77/00		77/00	
(72)発明者 北 康司		F ターム(参考)	3E035 AA20 BA02 BA05 BA08 BC02
岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合			BD02 BD04 BD06 CA07 DA01
成化学工業株式会社水島事業所内			4F100 AA04C AA04H AA31C AA31H
(72)発明者 豊住 政彦			AH02C AH02H AH08C AH08H
岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合			AK01A AK01B AK07 AK46C
成化学工業株式会社水島事業所内			AK48C AK48K AK69C AL01C
			AL05C BA02 BA03 BA06
			BA10A BA10B CA23C CB00
			EH20 JB07C JB16A JB16B
			JC00 JD02 JL00 JLO1 JN01
			YY00C
			4J002 BB221 BE031 CL052 DE046
			DH036 DK007 EG027 EG037
			FD036 FD037 GF00 GG00